

In-situ QXAFS による水賦活処理による超高活性酸化触媒界面 の形成過程の解析

In-situ QXAFS Analysis on Formation of Highly Effective Catalytic Surfaces for Oxidation Reactions

多井 豊^a, 富田 衷子^a, 清水 研一^b, 本間 徹生^c
Yutaka Tai^a, Atsuko Tomita^a, Ken-ichi Shimizu^b, Tetsuo Honma^c

^a(独)産業技術総合研究所, ^b(国大)北海道大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bHokkaido University, ^cJASRI.

室温以下で極めて高い CO 酸化活性を示す、水賦活処理 Pt/FeOx-Al₂O₃ 触媒について、FeOx の分散状態と、高温側 (200°C 程度) での反応メカニズムを議論するため、Fe K および Pt L₃ XAFS 測定をおこなった。その結果から、添加した Fe 成分は、 γ -Fe₂O₃ 様の微細な結晶としてアルミナに分散していること、200°C においては、Pt-FeOx 界面、および、Pt 表面の両方で反応が進みうることが分かった。

キーワード： 担持金属触媒、XAFS

背景と研究目的：

我々のグループで発見した水賦活処理 Pt/FeOx-Al₂O₃ 触媒は、Pt ナノ粒子(粒子径 2-3nm)を高分散担持した従来型の Pt/アルミナ触媒に比べて 200°C 以上低温で作動し、また、担持金属触媒のなかで最も低温域(-80°C ~ 室温)での CO 酸化活性が高いとされてきた、チタニア担持 Au 触媒と比較しても遙かに高活性である[1]。今回の実験では、(1)アルミナ上に分散した FeOx の構造に関する情報を得ること、(2)水賦活処理において形成される、酸化反応に極めて有効な Pt-FeOx 界面の構造を Fe K EXAFS から考察すること、また、(3)Fe K および Pt L₃ XAFS から、本触媒系の比較的高温(200°C 程度)での酸化反応中の電子状態および構造変化を観測し、低温側のそれと比較することを目的とした。このうち、目的(2)に関しては、Pt との相互作用の考察に足る S/N 比を有するスペクトルが得られなかったため、(1)と(3)に関する結果を記す。

実験：

試料： Pt 担持量 2.5wt% の Fe(0.36-1.4wt%) 含有アルミナ担持 Pt 触媒

ビームライン： BL14B2

実験条件：

粉体試料をディスク状に加圧成形し、Pt L₃ [モノクロメーター：Si(311)] および Fe K [モノクロメーター：Si(111)] 吸収端近傍の透過 QXAFS 測定をおこなった。水賦活処理試料の測定の場合には、試料ディスクに水を添加してから in-situ セル中の試料ホルダーに設置し、in-situ セルに接続されたガス流通ラインより 100% H₂ を流通させ、200°C で 15 分間還元した。室温まで冷却した後、He 流通下での XAFS 測定を 300 K にて行った。また、反応中の XAFS 測定は、He 流通下で 200°C に調整した後、1% CO/He、0.5% O₂/He、および(1% CO+0.5% O₂)/He の流通下でおこなった。測定はすべて、透過法でおこなった。また、同時にセル出口ガスを四重極型質量分析装置(QMS)によりモニターした。

結果および考察：

図 1(a)に大気中室温で測定した、Fe 担持アルミナのプリエッジ領域における Fe K XANES スペクトルを示す。A とラベルされた、Fe 担持アルミナのプリエッジは γ -Fe₂O₃ のそれとオーバーラップする。これは、Fe 担持アルミナにおいて、4 配位の Fe が存在することを示唆する。参照試料(α および γ -Fe₂O₃)の XANES スペクトルには B 領域にブロードなピークが明確に見られる。この部分は、Fe-Fe のバンド由来のブロードなピークとの報告がある[2]。今回調製したサンプルにも、

弱いながら、この部分にベースラインからの盛り上がりが見られる。図 1(b)に $k=3-8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲の FT を示す。 $R < 4 \text{ \AA}$ におけるピーク位置は、すべて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のそれとオーバーラップする。図 1(a)の結果とも併せると、添加した Fe 成分は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 様の微細な結晶としてアルミナに分散していることが示唆される。

図 2(a)は水賦活処理した Pt2.5wt%/Fe0.72wt%-Al₂O₃ 触媒を 200°C 下で、種々のガス条件に暴露したときの、出口ガスのイオン電流変化である。CO と O₂ を流すと、触媒の働きにより CO₂ が生成していることが分かる。区間(IV)の前半部分では、触媒表面の酸素と CO が反応することで、CO₂ が生じている。また、区間(III)の最初の部分においても、僅かに CO₂ が生成している。これは、区間(II)の最後で反応できずに Pt に吸着した CO が酸素と反応したものと考えられる。なお、区間(II)において見かけ上、CO 濃度が上昇しているが、これはガスラインより N₂ が混入しているためである。図 2(b)には、各区間における、Pt L₃ XANES スペクトルを示す。Pt 表面に CO が吸着している区間[(I)と(IV)]では、XANES ピーク Pt フォイルと同程度の大きさで有りながら、高エネルギー側に位置した。これは、白金の d 軌道と CO の π^* 軌道との相互作用に起因すると解釈されている[3]。O₂ に晒されている区間(III)では、酸素の吸着により whiteline 強度が増大した。興味深いことに反応条件下(II)および(V)においては、XANES の形状が大きく違っていた。すなわち、区間(II)においては、前回の室温での測定同様、CO のみのフロー状態から、ピーク位置が僅かに低エネルギー側にシフトした程度で酸化状態はあまり変化していない。この区間では、Pt 表面は CO で被覆されており、低温同様、Pt-FeOx 界面から O が供給されていると推定される。これに対し、区間(V)では、Pt の酸化状態が高くなっている。Pt L₃ EXAFS においても O の存在が明瞭に確認されており、この区間の場合には、通常の担持 Pt 触媒と同様の機構で反応が進むと解釈される。いずれの機構で反応が進むのかを決定する因子が何かは今のところ不明であるが、200°C においては、両方の機構で反応が進みうることを示す結果として興味深い。

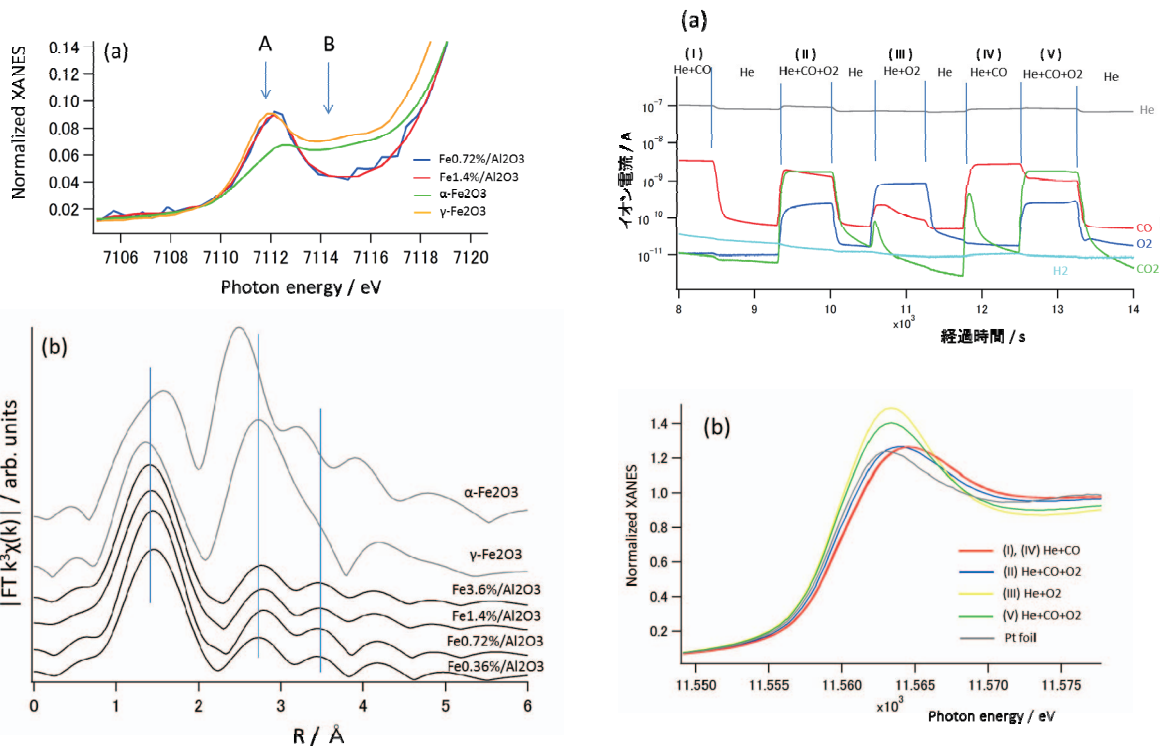


図 1. Fe 担持アルミナのプリエッジ領域における (a) Fe K XANES スペクトルと (b) $k=3-8 \text{ \AA}^{-1}$ の領域におけるフーリエ変換

図 2. (a) 種々のガス条件下でのセルからの出口ガス分析結果、(b) 種々のガス条件下での Pt L₃ XANES スペクトル(温度 200°C)

参考文献：

- [1] A. Tomita et al., Catal. Commun. **17**, 194 (2012).
- [2] P. Gratzel et al., Phys. Rev. **B77**, 115133 (2008).
- [3] O. Safonova et al., J. Phys. Chem. **B110**, 16162 (2006).